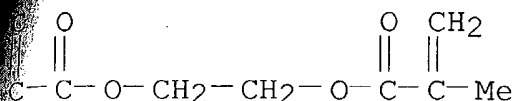


RN 97-90-5

MF C10 H14 O4



ICM H01M010-40

52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

Section cross-reference(s): 38

ST lithium **battery** vinyl polymer electrolyteIT **Batteries, secondary**

(lithium, long cycle life)

IT **Battery electrolytes**(polymer, separators coated with, **secondary** lithium **batteries** contg. alkali metal salt electrolyte solns. and)IT **Batteries, secondary**(separators, with polymer electrolyte coatings, for lithium **batteries**)

IT 154821-32-6 154821-33-7 154821-34-8 154821-35-9 154821-36-0

154821-37-1 154821-38-2 154821-40-6 154821-42-8

(electrolyte, separators coated with, for **secondary** lithium **batteries**)

L57 ANSWER 11 OF 12 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

1987:537656 Document No. 107:137656 Electrolyte for **secondary** lithium **batteries**. Goto, Fumio; Abe, Katsuji (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62086673 A2 19870421 Showa, 5 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1985-227546 19851011.

AB The electrolytes contain Li salts and an org. compd. having benzene ring and carbonyl group, which increases the charge-discharge efficiencies and extends the **battery** cycle life. These advantages were demonstrated with a Li test **battery** with 0.5M di-Ph carbonate and 1.0M LiClO4 in propylene carbonate electrolyte.

IT 486-25-9, 9-Fluorenone

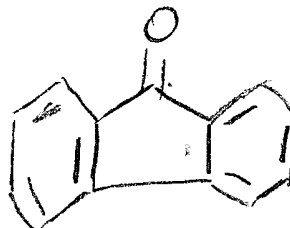
(electrolyte additive, for lithium **batteries** of high efficiency and cycle life)

RN 486-25-9 HCAPLUS

CN 9H-Fluoren-9-one (9CI) (CA INDEX NAME)

Page 98

$X=CO$
 $Y=$ single bond



- IC ICM H01M010-40
 CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)
 ST **battery** lithium electrolyte additive; diphenyl carbonate lithium **battery** electrolyte
 IT **Batteries, secondary**
 (lithium, with electrolyte contg. additive having benzene ring and carbon group, for high efficiency and cycle life)
 IT 93-99-2, Phenyl benzoate 102-04-5, Dibenzylketone 102-09-0, Diphenyl carbonate 119-61-9, Benzophenone, uses and miscellaneous 486-25-9, 9-Fluorenone 611-97-2, 4,4'-Dimethylbenzophenone (electrolyte additive, for lithium **batteries** of high efficiency and cycle life)
 L57 ANSWER 12 OF 12 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 1984:195110 Document No. 100:195110 Zinc anodes for **secondary** alkaline **batteries**. (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58178956 A2 19831020 Showa, 5 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1982-62038 19820414.
 AB The title anodes are prepd. with an active ingredient of Zn, ZnO, a Zn complexing agent (Zn collector) ,and a binder. A possible complexing agent is 2,3,7-trihydroxyfluorone [89595-14-2]. Thus,an active ingredient contg. a Zn complexing agent was filled into a stainless steel mesh to prep. a Zn anode for a Ni-Zn **battery**. The **battery** had high discharge properties.
 IT 89595-14-2
 (anodes contg., zinc, **battery**, high discharge-property)
 RN 89595-14-2 HCAPLUS
 CN 9H-Fluoren-9-one, 2,3,7-trihydroxy- (9CI) (CA INDEX NAME)

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭62-86673

⑰ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑱ 公開 昭和62年(1987)4月21日

H 01 M 10/40

A-8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑲ 発明の名称 リチウム二次電池用電解液

⑳ 特 願 昭60-227546

㉑ 出 願 昭60(1985)10月11日

㉒ 発 明 者 後 藤 文 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉓ 発 明 者 阿 部 勝 司 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉔ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1

㉕ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池用電解液

2. 特許請求の範囲

(1) 有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液に、ベンゼン類とカルボニル基とを同時に分子内に有する有機化合物を添加して成ることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

(2) 上記有機化合物は、炭酸ジフェニル、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、9-フルオレン、ジベンジルケトン、9-フェニルアセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ベンジル、4-ベンゾイルビフェニル、あるいはこれらのベンゼン類に置換基を有する誘導体のうちの1種または2種以上である特許請求の範囲第(1)項記載のリチウム二次電池用電解液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リチウムを負極活性物質とするリチウム二次電池に用いる電解液に関するものである。

(従来技術)

リチウムを負極活性物質として用いる電池は、高パワー・高エネルギー密度を有するものとして期待されている。しかし、このリチウム負極は二酸化マンガンをフッ化カーボンなどを正極とした一次電池への適用には成功しているものの、二次電池へ適用した場合、充放電のクーロン効率が低いということが問題になっている。この充放電のクーロン効率が低い原因には次のようなことが考えられる。

ひとつには、リチウム負極を充電した時に生ずる電解リチウムが非常に活性であり、これが電解液と反応して負極表面に不溶性な被膜を形成し、負極を不活性化してしまうことである。また、この被膜は均一ではなく、部分的に不完全であるため充放電の繰り返しによってスポンジ状リチウムの生長核となる。このスポンジ状リチウムが生長

特開昭62-86673(2)

すると、両極間にあるセパレータを貫通し、両極を短絡させてしまう。

上記のような要因を取り除く方法として、従来から次のような提案がなされている。

負極基板としてアルミニウムを用いる方法である。アルミニウム上にリチウムが析出すると、合金化しながら、リチウムがアルミニウム中へ浸透していくため、電析リチウムと電解液との反応が抑制されて、不働態化膜の形成を防止しようとするものである。しかし、この方法では、合金化により、リチウム負極の電位が正極側にシフトし、電池の起電力が低下し、しかも充放電の繰り返しによりアルミニウム基板が粉末化してしまう。

また、プロピレンカーボネート等の高誘電性・高安定性のある溶媒にエーテル等の溶媒を混合し、電解液の電導率を高めると同時にリチウムに対する反応性を下げようとする方法がある（特開昭59-8279号）。しかし、この方法では、クーロン効率や寿命性能の向上に対する効果が非常に小さい。

浸漬して構成されるものである。正極としては、三酸化モリブデン(MoO_3)や五酸化バナジウム(V_2O_5)等の酸化物、硫化チタン(TiS_2)やセレン化ニオブ(NbSe_2)等のカルコゲン化合物、ポリアセチレンやポリピロール等の導電性高分子、あるいはカーボン等充放電可能な電極であればいかなるものでもよい。また、その他の電池構成部品もリチウム電池として一體的に使用可能なものであればよい。

本発明の電解液は、リチウム負極が水溶液と反応するため、非水電解液でなければならない。非水電解液に用いられる有機溶媒は、一般的に電解液に用いられるものであればいかなるものでもよい。例えば、プロピレンカーボネート、スルホラン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン等が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上を使用する。

更に、他の方法として、電解液にエチレングリコールを添加して、リチウムと電解液との反応やリチウムの析出形態を変化させようとするものが提案されている（特開昭59-130073号）。しかし、この場合にも上記添加剤が負極全体にわたって均一な作用を望まないため、充分な効果は發揮されていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記従来技術の問題点に對みなされたものであり、リチウム負極の充放電クーロン効率及び寿命性能を向上させるリチウム二次電池用電解液を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のリチウム二次電池用電解液は、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液に、ベンゼン環とカルボニル基とを同時に分子内に有する有機化合物を添加して成ることを特徴とするものである。

リチウム二次電池は、本発明の電解液が含まれる電槽中にリチウムあるいはリチウム合金から成る負極及び充放電可能な正極を一部あるいは全部

リチウム塩は、上記有機溶媒に溶解して、電解液に電導性を与える支持電解質であり、一般的にこの種の支持電解質として用いられているものでよい。例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 等が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上を使用する。

該リチウム塩の有機溶媒への溶解量は、有機溶媒1gに対して0.01～2モルの範囲で溶解させるのが望ましい。0.01モル未満の場合には、溶媒の抵抗が大きく、電流を定常的に流しにくくなり、更に充放電の容量が小さくなる可能性がある。一方、2モルを超える場合には、溶媒中にリチウム塩が飽和して、リチウム塩を完全に溶解させることが困難となる。

本発明において、上記リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる溶液にベンゼン環とカルボニル基を同時に分子内に有する有機化合物を添加する。

この有機化合物を添加することにより、以下のような現象が生じていると考えられる。リチウム二次電池を充電すると負極側にリチウムが電析す

特開昭62-86673(3)

る。この電析リチウム表面に上記有機化合物が吸着し、一種のイオン伝導性の薄膜を形成する。該有機化合物が有するカルボニル基は、電析リチウムへの吸着活性が大きく、逆にベンゼン環は、吸着活性が小さい。電析リチウムへの吸着活性が異なる2種の官能基を有するため、該有機化合物は、エネルギーレベルにバラツキのある電析リチウム表面に対して、均一な強さで吸着した薄膜を形成する。

上記均一に吸着した薄膜が、電解液と電析リチウムとの反応を阻止する。そのため、リチウムの不働態化やスポンジ状の析出が抑制され、負極の充放電クーロン効率や寿命性能が向上する。

上記有機化合物としては、炭酸ジフェニル、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、9-フルオノレン、ジベンジルケトン、3-フェニルアセチルアセトン、ジベンジイルメタン、ベンジル、4-ベンジイルビフェニル、あるいはこれらのベンゼン環に置換基を有する誘導体等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用する。なお、

上記置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等である。例えば、上記のベンゼン環に置換基を有する誘導体として、ベンゾフェノンにメチル基を導入した4,4'-ジメチルベンゾフェノンが挙げられる。

上記有機化合物の添加濃度は、0.005~1.0 mol/lの範囲が望ましい。添加濃度が0.005 mol/l未満では、有機化合物を添加したことによる効果が非常に小さく、一方、1.0 mol/lを超える場合には、逆に充放電クーロン効率や寿命性能が低下してしまう。

(発明の効果)

本発明によれば、リチウム二次電池のリチウム負極における充放電クーロン効率及び寿命性能を向上させる電解液を提供することができる。これは、有機溶媒によりリチウム塩を溶解した電解液に、ベンゼン環とカルボニル基とを同時に分子内に有する有機化合物を添加したためである。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1.

Cu線を試料極、Li箔を対極、Li線を組合電極として、これらをビーカー型セルに退付けた。電解液には、添加剤としての炭酸ジフェニルを0.5 mol/l、リチウム塩としての過塩素酸リチウム(LiClO₄)を1.0 mol/l溶解させたプロピレンカーボネート溶液を用いた。この電解液中において、Liを上記Cu線上に電析させて、Liの負極特性を調べた。すなわち、まず1 mA/cm²の電流で30分間Liを電析させて充電した後、直ちに同じ電流密度でLiを溶解させて放電した。なお、放電の終了は、組合電極に対する試料極の電位が0.5 Vに達した時点とした。この充放電サイクルを繰り返して、各サイクルでの放電容量を測定した。そして、充電電流量に対する放電容量の割合、すなわちクーロン効率を求めた。

第1図は、Li極のクーロン効率とサイクル数との関係を示す図であり、図中○は本発明の上記電解液を用いた場合であり、また△は比較例とし

て添加剤を含まない1 mol/l LiClO₄/プロピレンカーボネートを電解液とした場合である。

第1図より明らかなように、炭酸ジフェニルを添加した本発明の電解液を使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

実施例2.

添加剤として表に示すような有機化合物をそれぞれ0.02 mol/l添加した以外は実施例1と同様にして5種類の電解液を調製した(表の試料a~e)。これらの電解液を用いて実施例1と同様にLi極の充放電特性を測定した。

表

試料地	添 加 剤
b	ベンゾフェノン
c	安息香酸フェニル
d	9-フルオノレン
e	4,4'-ジメチルベンゾフェノン
f	ジベンジルケトン

第2図は、Li極のクーロン効率とサイクル数と

特開5862-86673(4)

の関係を示す図であり、図中b～fは本発明の上記電解液を用いた場合（表中の試料と対応する）であり、またS1は比較例として添加剤を含まない1mol/l LiClO₄/プロピレンカーボネートを電解液とした場合である。

第2図より明らかなように、添加剤を添加した本発明の電解液を使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

実施例3.

スルホランに炭酸ジフェニル0.5mol/lと過塩素酸リチウム(LiClO₄)1.0mol/lとを溶解して本発明の電解液を調製した。この電解液を用いて実施例1と同様にしてLi極の充放電特性を測定した。

第3図は、Li極のクーロン効率とサイクル数との関係を示す図であり、図中gは本発明の上記電解液を用いた場合であり、またS2は比較例として添加剤を含まない1mol/l LiClO₄/スルホランを電解液とした場合である。

第3図より明らかなように、本発明の電解液を

使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

実施例4.

プロピレンカーボネートにベンゾフェノン0.02mol/lとテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)1.0mol/lとを溶解して本発明の電解液を調製した。この電解液を用いて実施例1と同様にしてLi極の充放電特性を測定した。

第4図は、Li極のクーロン効率とサイクル数との関係を示す図であり、図中hは本発明の上記電解液を用いた場合であり、また、S3は比較例として添加剤を含まない1mol/l LiBF₄/プロピレンカーボネートを電解液とした場合である。

第4図より明らかなように、本発明の電解液を使用することにより、Li極のクーロン効率及び寿命性能を著しく向上させることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は、本発明の電解液を用いた場合のLi極のクーロン効率と充放電サイクル数

との関係を示す図である。

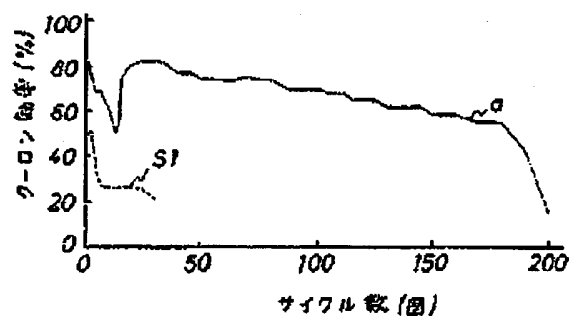
特許出願人

株式会社豊田中央研究所

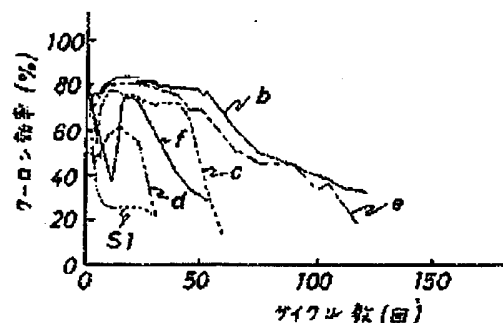
代理人

弁護士 高橋 洋 幸

(外2名)

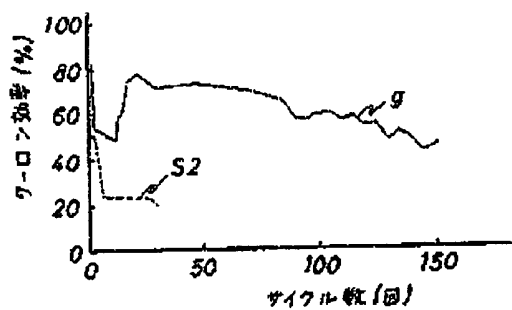


第1図

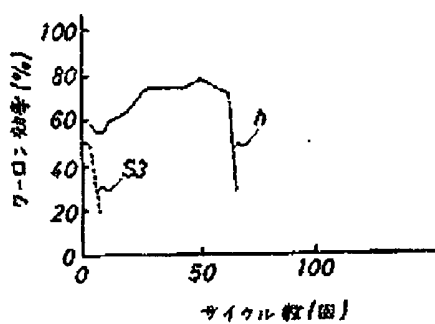


第2図

特開昭 62-86673 (公)



第3図



第4図